

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004年12月16日 (16.12.2004)

PCT

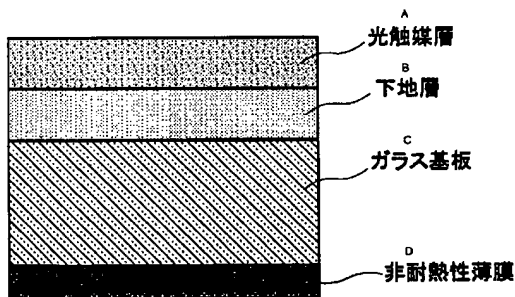
(10) 国際公開番号  
WO 2004/108283 A1

- (51) 国際特許分類: B01J 35/02, 21/06, 37/02, C03C 17/34, B32B 9/00, C23C 28/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/008022
- (22) 国際出願日: 2004年6月9日 (09.06.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2003-164129 2003年6月9日 (09.06.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本板硝子株式会社 (NIPPON SHEET GLASS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5418559 大阪府大阪市中央区北浜四丁目7番28号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 安崎 利明 (AN-ZAKI, Toshiaki) [JP/JP]; 〒5418559 大阪府大阪市中央区北浜四丁目7番28号 日本板硝子株式会社内 Osaka (JP). 木島 義文 (KIJIMA, Yoshifumi) [JP/JP]; 〒5418559 大阪府大阪市中央区北浜四丁目7番28号 日本板硝子株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 小山 有 (KOYAMA, Yuu); 〒1020083 東京都千代田区麹町5丁目7番 秀和紀尾井町TBRビル 922号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,

[続葉有]

(54) Title: PHOTOCATALYST MEMBER

(54) 発明の名称: 光触媒部材



A... PHOTOCATALYST LAYER  
B... FOUNDATION LAYER  
C... GLASS SUBSTRATE  
D... NON-HEAT-RESISTANT THIN FILM

(57) Abstract: A photocatalyst member is disclosed which is good enough for practical use without a heat treatment. The photocatalyst member comprises a photocatalyst layer formed on the surface of a base with a foundation layer interposed therebetween. The foundation layer mainly contains a crystalline zirconium compound, especially a monoclinic zirconium compound, while the photocatalyst layer is composed of a crystalline phase and mainly contains, for example, a tetragonal titanium oxide. The base contains a material with low heat resistance.

(57) 要約:

本発明は、熱処理を行わなくても実用に値する光触媒部材を提供することを目的とする。

本発明の光触媒部材は、基材表面に下地層を介して光触媒層が形成されたものである。前記下地層は結晶性ジルコニウム化合物、とりわけ単斜晶系ジルコニウム化合物を主成分とし、前記光触媒層は結晶相から構成され、例えば正方晶系酸化チタンを主成分とする。そして、前記基材は耐熱性の低い要素を含むものである。

BEST AVAILABLE COPY

WO 2004/108283 A1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/008022

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> B01J35/02, 21/06, 37/02, C03C17/34, B32B9/00, C23C28/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> B01J21/00-38/74, C03C15/00-23/00, B32B1/00-35/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02/40417 A2 (PPG INDUSTRIES OHIO, INC.), 23 May, 2002 (23.05.02), Claims 35 to 37; column 3, lines 16 to 23; column 6, line 32 to column 7, line 3; column 11, lines 1 to 35; column 13, lines 19 to 24; examples 11 to 12, 37 & JP 2004-513864 A & US 2002/0045073 A1	1-17
A	JP 2002-030417 A (Japan Atomic Energy Research Institute), 31 January, 2002 (31.01.02), (Family: none)	1-17
A	JP 10-278165 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 20 October, 1998 (20.10.98), (Family: none)	1-17

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
23 August, 2004 (23.08.04)

Date of mailing of the international search report  
07 September, 2004 (07.09.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

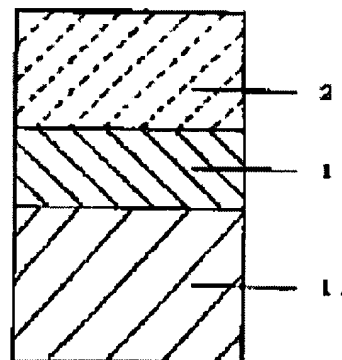
## MANUFACTURE OF LAMINATE

**Patent number:** JP10278165  
**Publication date:** 1998-10-20  
**Inventor:** SUZUKI SUSUMU; TAKEDA SATOSHI  
**Applicant:** ASAHI GLASS CO LTD  
**Classification:**  
- **international:** *B01J35/02; B32B9/00; C01G23/04; C03C17/245; C23C14/08; C23C14/34; B01J35/00; B32B9/00; C01G23/00; C03C17/23; C23C14/08; C23C14/34; (IPC1-7): B32B9/00; B01J35/02; C01G23/04; C03C17/245; C23C14/08; C23C14/34*  
- **european:**  
**Application number:** JP19970089657 19970408  
**Priority number(s):** JP19970089657 19970408

[Report a data error here](#)

### Abstract of JP10278165

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To improve antimarring properties and photocatalytic activity by forming an oxide coating composed mainly of a Ti oxide in such a manner that a crystal grain is mainly of an anatase type and work function at the time of measurement in an atmosphere and the gradient of the number of electrons generated at the time of ultraviolet emission for an ultraviolet energy are specified. **SOLUTION:** The growth of an anatase-type crystal grain is promoted by performing a specific operation and thereby, the adequate degree of oxidation of a Ti oxide coat is achieved. That is, a substrate is heated at temperatures higher than 100 deg.C to softening temperature of the substrate and the partial pressure of oxygen is set at a higher level than 4 m Torr as preferential conditions. Further, the Ti oxide coat is formed in such a manner that the gradient of the number of electrons generated by the emission of ultraviolet rays having an energy above a specified value in terms of 1  $\mu\text{m}$  of quantity of light at a work function of 4.5-6.0 eV, for an ultraviolet energy is 8.5 or less. The specified value is about 5.8 eV. When the Ti oxide coat 2 is formed on a glass 11, an undercoat of alkali barrier between the glass 11 and the Ti oxide coat 2 is necessary.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-278165

(43)公開日 平成10年(1998)10月20日

(51)Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

B 3 2 B 9/00  
B 0 1 J 35/02  
C 0 1 G 23/04  
C 0 3 C 17/245  
C 2 3 C 14/08

B 3 2 B 9/00 A  
B 0 1 J 35/02 J  
C 0 1 G 23/04 C  
C 0 3 C 17/245 A  
C 2 3 C 14/08 E

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平9-89657

(22)出願日 平成9年(1997)4月8日

(71)出願人 000000044

旭硝子株式会社  
東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72)発明者 鈴木 すすむ

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地  
旭硝子株式会社中央研究所内

(72)発明者 竹田 諭司

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地  
旭硝子株式会社中央研究所内

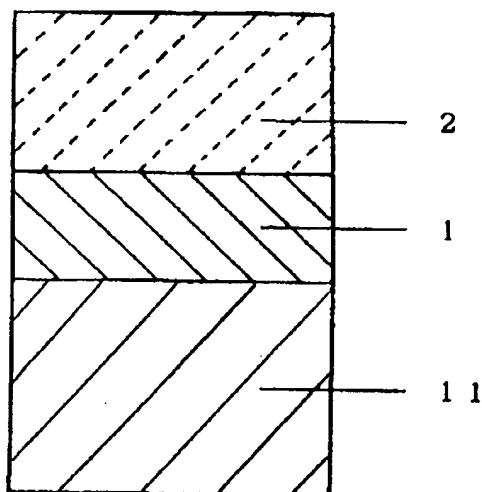
(74)代理人 弁理士 泉名 謙治 (外1名)

(54)【発明の名称】 積層体の製造方法

(57)【要約】

【課題】耐擦傷性が改善され、十分な光触媒活性を有する酸化物膜が形成された積層体の製造方法の提供。

【解決手段】基体11上に、反応性DCスパッタリング法により、主としてアナターゼ型結晶の結晶粒を有し、かつ、特定の酸化度を有するようにTiの酸化物を主成分とする酸化物膜2を形成する積層体の製造方法。



**【特許請求の範囲】**

【請求項1】基体上に、Tiを主成分とする金属ターゲットから酸化性雰囲気中で反応性DCスパッタリング法によりTiの酸化物を主成分とする酸化物膜を成膜してなる積層体の製造方法において、該Tiの酸化物を主成分とする酸化物膜を、主としてアナターゼ型結晶の結晶粒を有し、かつ、大気中で測定時の仕事関数が4.5～6.0eVの範囲であり、光量1 $\mu$ Wで一定値以上のエネルギーの紫外線を当てたときに出てくる電子数の紫外線エネルギーに対する傾きが8.5以下となるように形成することを特徴とする積層体の製造方法。

【請求項2】Tiの酸化物を主成分とする酸化物膜を成膜中に、基体を、100℃以上、基体の軟化温度以下の温度に加熱し、かつ酸素分圧を4mTorr以上とする請求項1記載の積層体の製造方法。

【請求項3】Tiの酸化物を主成分とする酸化物膜を成膜後、基体を、100℃以上基体の軟化温度以下の温度に加熱する請求項1または2記載の積層体の製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は積層体の製造方法に関する。

**【0002】**

【従来の技術】窓ガラスには様々な物質の汚れが付く。汚れは窓ガラスの透過性を落とし、居住空間の快適性を減ずる。汚れの除去には多大な労力と費用を必要とするばかりでなく、高層ビルの窓ガラスの場合などでは危険を伴う。カーボン等の有機物は窓ガラスの汚れの代表的な物質であり、室外側の有機物の汚れは工場等からの煤煙、車等からの排気ガスに由来し、室内側の有機物の汚れは、たばこの煙、空調排気口からの煤、厨房からの油蒸気、人の皮膚の油などに由来する。また室内側においては、冷房または暖房の使用により昼夜で乾燥、結露を繰り返すことが多く、そのため、窓ガラス表面にかびが発生することもある。

【0003】近年、チタニア(TiO<sub>2</sub>)等の金属酸化物半導体の光触媒性を利用し、これらの有機物の汚れを分解する、または、かびの発生を防ぐという研究が注目を浴びてきている。例えば、特開平6-198196、特開平6-278241にはTiO<sub>2</sub>と光触媒活性を向上させる貴金属等を混合した例が述べられている。また、特開平8-267646には基材に光触媒活性層を形成して、親水化し、防汚性を付与する例が述べられている。

【0004】従来の検討では光触媒活性を示すTiO<sub>2</sub>膜の形成方法として、TiO<sub>2</sub>の微粒子を有機または無機のバインダーにより固定したり、チタン有機金属溶液からゾルゲル法で形成する等、ウェット法が主として検討されてきた。この方法ではTiO<sub>2</sub>の大きな光触媒活性を引き出すことができるが、窓ガラスのような大面積

へのコートに対しては、膜厚の均一性を出すのが難しく、また膜の耐擦傷性が不充分であった。また、原料であるコート液を一定の状態に保管するのに注意を必要とした。

【0005】一方、従来より建築用、自動車用熱線反射ガラスの製造で用いられているDCスパッタリング法は大面積への均一なコーティングが容易で、かつ膜の基板への密着性も優れている。また、スパッタリングターゲットの保管には特別な注意を必要としない。しかしながら、通常のスパッタリング法によるTiO<sub>2</sub>膜は膜質がウェット法による膜に比べて劣るため、十分な光触媒活性は得られなかった。

**【0006】**

【発明が解決しようとする課題】本発明は、耐擦傷性が改善され、十分な光触媒活性を有する酸化物膜が形成された積層体の製造方法の提供を目的とする。

**【0007】**

【課題を解決するための手段】本発明は、基体上に、Tiを主成分とする金属ターゲットから酸化性雰囲気中で反応性DCスパッタリング法によりTiの酸化物を主成分とする酸化物膜を成膜してなる積層体の製造方法において、該Tiの酸化物を主成分とする酸化物膜を、主としてアナターゼ型結晶の結晶粒を有し、かつ、大気中で測定時の仕事関数が4.5～6.0eVの範囲であり、光量1 $\mu$ Wで一定値以上のエネルギーの紫外線を当てたときに出てくる電子数の紫外線エネルギーに対する傾きが8.5以下となるように形成することを特徴とする積層体の製造方法を提供する。

【0008】Tiを主成分とする酸化物膜（以下、単にTi酸化物膜という）をTiを主成分とする金属ターゲットから基板無加熱で酸化性雰囲気中で反応性DCスパッタリング法で形成する技術は現在非常にポピュラーであり、熱線反射ガラス等の製造にすでに用いられている。しかし、この方法によるTiO<sub>2</sub>膜はX線的にはアモルファスであり、ほとんど光触媒活性を示さない。光触媒活性を得るためには、まず膜に光触媒活性の大きいアナターゼ型の結晶粒を成長させなければならない。また、Ti酸化物膜の酸化度も重要な因子である。Ti酸化物膜が還元気味であると、バンド中に金属Ti等の準位ができてバンドギャップが不鮮明になり、光触媒性能が低下する傾向にある。

【0009】Ti酸化物膜の酸化度は表面分析装置（理研計器製AC-1）により大気中で測定したときの、1)仕事関数と、および2)一定値以上のエネルギーの紫外線を当てたときに出てくる電子数とにより評価できる。図1に紫外線エネルギー(eV)と膜から出てくる光量1 $\mu$ Wあたりの電子数(Y)との関係の模式図を示す。紫外線の単位エネルギーに対する傾き(Y/eV)を測定したデータの模式図を示す。膜の酸化度が高ければ、出てくる電子量は少ないため、傾きは小さくなる。

本発明においては、仕事関数が4.5～6.0 eVの範囲であり、光量1  $\mu$ Wで一定値以上のエネルギーの紫外線を当てたときに出てくる電子数の紫外線エネルギーに対する傾きが8.5以下となるように形成することが重要である。前記「一定値」はその測定条件にもよるが、約5.8 eVである。また、光量が0.35  $\mu$ Wの場合に換算すると、傾きは3.0以下となるように形成する。

【0010】本発明者らは種々の方法を検討した結果、特定の操作を行うことによりアナターゼ型の結晶粒を成長させ、かつ、Ti酸化物膜の酸化度を充分なものとするができることを見出した。

【0011】本発明においては、Ti酸化物膜を成膜中に、基体を、100℃以上、基体の軟化温度以下の温度に加熱し、かつ酸素分圧を4 mTorr以上とすることが好ましい。100℃より温度が低いと、アナターゼ型結晶粒が十分に成長しない。また、実用上、基体としてガラス基板を用いることが好ましく、したがって、前記加熱温度の上限は650℃とすることが好ましい。650℃より高いと、ガラス基板が熱により軟化し、歪んでしまう。特に、200～650℃が好ましい。

【0012】基体加熱はアナターゼ型結晶粒の成長の点で重要な操作であるが、その条件次第では光触媒活性が充分でないこともある。酸素分圧を4 mTorr以上とすることで、Ti酸化物膜の酸化度を充分なものとするができる。

【0013】また、本発明においては、Ti酸化物膜を成膜後、基体を、100℃以上基体の軟化温度以下の温度に加熱することも好ましい。該温度範囲が好ましい理由は前記と同様の理由からであり、特に、200～650℃が好ましい。成膜中に加熱し、さらに成膜後にも加熱すれば、アナターゼ型結晶粒の成長はより完全なものとなる。

【0014】ガラスの上にTi酸化物膜を成膜する場合には、ガラス中のナトリウムのTi酸化物膜への拡散を防ぐため、ガラスとTi酸化物膜の間にアルカリバリアのアンダーコートが必要である。通常Siの酸化物を主成分とする膜が用いられる。Siの酸化物を主成分とする膜はどのような方法で成膜してもよい。図2に、本発明により得られる積層体の一例の断面図を示す。1は、アルカリバリアー膜、2は、Ti酸化物膜、11は、基体を示す。

【0015】Siの酸化物を主成分とする膜の幾何学的厚さは1～100 nmであることが好ましい。1 nm未満ではアルカリバリア性能が充分でなく、また100 nm超としてもアルカリバリア性能に差はなく、効率が悪い。また、Tiの酸化物を主成分とする層の幾何学的厚さは3～500 nmであることが好ましい。3 nm未満では光触媒活性が充分でなく、また500 nm超としても光触媒活性に差はなく、効率が悪い。

【0016】本発明においては、ガラスとTi酸化物膜の間に、金属酸化物、金属窒化物および金属炭化物からなる群から選ばれる1種以上の機能性膜を形成することもできる。機能性膜はどのような方法で成膜してもよい。機能性膜がアルカリバリアの性質を有する場合にはアルカリバリアのアンダーコートは必要としない。

【0017】

【作用】本発明において、成膜中の基体加熱、または成膜後の後加熱によりTi酸化物膜中にアナターゼ型結晶粒が成長する。成膜中に酸素分圧を上げることによりTi酸化物膜の酸化度は充分なものとなる。また、スパッタリング法を用いるため、膜の基体への密着性が強く、膜の耐擦傷性が強い膜が得られる。

【0018】

【実施例】以下の例で例1～5は本発明の実施例を、例6～11は比較例を示す。実施例および比較例において用いた膜の成膜条件は表1に示すとおりである。これらの膜の光触媒活性は次のようにして評価した。大きさ4.5 cm×5.0 cm×2 mmのサンプルを膜面を上にしてのピレックス製容器（容量3リットル）に入れ、アセトアルデヒド蒸気を数百ppm入れた。次に容器の外側からサンプルの膜面に6 Wのブラックライト4本で紫外光を当てた。一定時間おきに容器の中のアセトアルデヒド濃度をガス検知管により測定し、アセトアルデヒド濃度の減少速度を測定した。これらの膜の耐擦傷性はテーパー試験（摩耗輪CS-10F、荷重500 g）によりテーパー100回転前後のヘーズ値変化 $\Delta H$ によって評価した。 $\Delta H$ が5未満の場合を○、5以上の場合を×とした。

【0019】膜の酸化度は、表面分析装置（理研計器製AC-1）により、仕事関数および電子数の紫外線エネルギーに対する傾きを求めた。なお、傾きを求めたときの光量は0.35  $\mu$ Wとした。結果は表2にまとめた。表中の「濃度減少速度」は、アセトアルデヒド濃度減少速度（ppm/時間）の意である。

【0020】[例1] 洗浄した厚さ2 mmのフロートガラス板をスパッタリング装置内にセットし、10<sup>-6</sup> Torr台まで排気した。次に表1の条件で、SiO<sub>2</sub>膜（幾何学的膜厚50 nm）/Ti酸化物膜-1（200 nm）を成膜した。この膜は充分な光触媒活性を示し、また実用上充分な耐擦傷性を示した。（ ）内の数字は幾何学的膜厚であり、以下も同様である。表2における（ ）内の数字は幾何学的膜厚（nm）である。また、表2においては、Ti酸化物膜-1を単にTiO<sub>2</sub>-1と示し、以下も同様とする。

【0021】[例2] 例1と同様にして、SiO<sub>2</sub>膜（50 nm）/Ti酸化物膜-2（20 nm）を成膜した。この膜は充分な光触媒活性を示し、また実用上充分な耐擦傷性を示した。

【0022】[例3] 実施例1と同様にして、SiO<sub>2</sub>

膜(50nm)/Ti酸化物膜-3(200nm)を成膜した。成膜後この膜を空气中で600℃、1時間熱処理した。この膜は十分な光触媒活性を示し、また実用上十分な耐擦傷性を示した。

【0023】[例4]実施例1と同様にして、TiN<sub>x</sub>膜(30nm)/Ti酸化物膜-1(200nm)を成膜した。この膜は十分な光触媒活性を示し、また実用上十分な耐擦傷性を示した。

【0024】[例5]実施例1と同様にして、Ti酸化物膜-3(50nm)/TiN<sub>x</sub>(10nm)/Ti酸化物膜-3(20nm)/Ti酸化物膜-1(200nm)を成膜した。この膜は十分な光触媒活性を示し、また実用上十分な耐擦傷性を示した。

【0025】[例6]実施例1と同様にして、SiO<sub>2</sub>膜(50nm)/Ti酸化物膜-2(200nm)を成膜した。この膜は実用上十分な耐擦傷性を示したが、光触媒活性は例1より劣ることが確認された。

【0026】[例7]実施例1と同様にして、SiO<sub>2</sub>膜(50nm)/Ti酸化物膜-3(200nm)を成膜した。この膜は実用上十分な耐擦傷性を示したが、光

触媒活性は例1より劣ることが確認された。

【0027】[例8]実施例1と同様にして、SiO<sub>2</sub>膜(50nm)/Ti酸化物膜-4(200nm)を成膜した。この膜は実用上十分な耐擦傷性を示したが、光触媒活性は例1より劣ることが確認された。

【0028】[例9]ゾルゲル法により、SiO<sub>2</sub>膜(50nm)/Ti酸化物(200nm)を成膜した。この膜は十分な光触媒活性を示したが、耐擦傷性は例1より劣ることを確認した。

【0029】[例10]実施例1と同様にして、TiN<sub>x</sub>(30nm)を成膜した。この膜は実用上十分な耐擦傷性を示したが、光触媒活性は例1より劣ることが確認された。

【0030】[例11]実施例1と同様にして、Ti酸化物膜-3(50nm)/TiN<sub>x</sub>(10nm)/Ti酸化物膜-3(20nm)を成膜した。この膜は実用上十分な耐擦傷性を示したが、光触媒活性は例1より劣ることが確認された。

【0031】

【表1】

膜	ターゲット	導入ガス (流量比)	圧力 [mTorr]	投入パワー (W/cm <sup>2</sup> )	基体温度 (℃)
TiO <sub>2</sub> -1	Ti	O <sub>2</sub> (100%)	10	2.0	300
TiO <sub>2</sub> -2	Ti	O <sub>2</sub> (100%)	3	2.0	300
TiO <sub>2</sub> -3	Ti	O <sub>2</sub> (100%)	10	2.0	室温
TiO <sub>2</sub> -4	Ti	O <sub>2</sub> (100%)	3	2.0	室温
SiO <sub>2</sub>	Si	O <sub>2</sub> (100%)	3	3.6	室温
TiN <sub>x</sub>	Ti	N <sub>2</sub> (100%)	3	2.0	室温

【0032】

【表2】

例	膜 構 成	濃度減少速度	耐擦傷性	仕事関数(eV)	傾き
1	G/SiO <sub>2</sub> (50)/TiO <sub>2</sub> -1(200)	165	○	5.5	2.2
2	G/SiO <sub>2</sub> (50)/TiO <sub>2</sub> -1(20)	155	○	5.5	2.4
3	G/SiO <sub>2</sub> (50)/TiO <sub>2</sub> -3(200) (後加熱600℃, 1時間)	145	○	5.6	2.3
4	G/TiNx (30)/TiO <sub>2</sub> -1(20)	153	○	5.5	2.4
5	G/TiO <sub>2</sub> -3(50)/TiNx (10)/ TiO <sub>2</sub> -3(10)/TiO <sub>2</sub> -1(20)	155	○	5.5	2.2
6	G/SiO <sub>2</sub> (50)/TiO <sub>2</sub> -2(200)	45	○	5.5	3.5
7	G/SiO <sub>2</sub> (50)/TiO <sub>2</sub> -3(200)	40	○	5.6	4.0
8	G/SiO <sub>2</sub> (50)/TiO <sub>2</sub> -4(200)	40	○	5.4	5.1
9	G/SiO <sub>2</sub> (50)/TiO <sub>2</sub> (200) (ゾルゲル法)	150	×	5.5	2.3
10	G/TiNx (30)	0	○	-	-
11	G/TiO <sub>2</sub> -3(50)/TiNx (10)/TiO <sub>2</sub> -3(10)	30	○	5.6	4.0

## 【0033】

【発明の効果】本発明によれば、ウェット法によるチタン酸化物膜と同等の光触媒活性を持ちながら、耐擦傷性に優れている積層体を得ることができる。したがって特に耐擦傷性向上のための施策を講ずることもなく、そのままビル用の窓ガラスに使用できる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】紫外線エネルギーと膜から出てくる電子数との関係の模式図

【図2】本発明により得られる積層体の一例の断面図

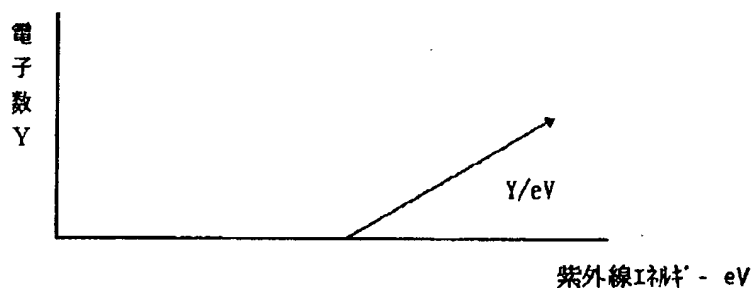
## 【符号の説明】

1：アルカリバリアー膜

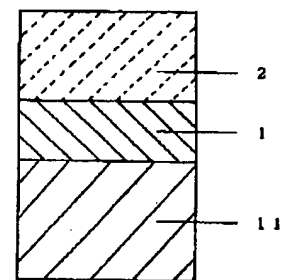
2：Ti酸化物膜

11：基体

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>

C 23 C 14/34

識別記号

F I

C 23 C 14/34

M



# METHOD FOR MANUFACTURING TITANIUM OXIDE SINGLE CRYSTAL THIN FILM OF ANATASE-TYPE CRYSTAL STRUCTURE

Patent number: JP2002030417

Publication date: 2002-01-31

Inventor: YAMAMOTO HARUYA

Applicant: JAPAN ATOMIC ENERGY RES INST

Classification:

- international: *B01D53/86; B01J19/12; B01J21/10; B01J23/10; B01J23/20; B01J35/02; C01G23/07; C23C14/08; C23C14/28; C30B29/16; B01D53/86; B01J19/12; B01J21/00; B01J23/10; B01J23/16; B01J35/00; C01G23/00; C23C14/08; C23C14/28; C30B29/10; (IPC1-7): C23C14/08; B01D53/86; B01J19/12; B01J21/10; B01J23/10; B01J23/20; B01J35/02; C01G23/07; C23C14/28; C30B29/16*

- european:

Application number: JP20000213765 20000714

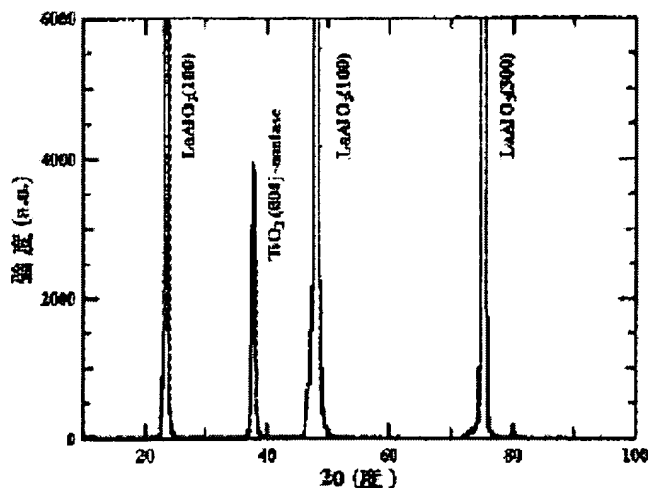
Priority number(s): JP20000213765 20000714

Report a data error here

## Abstract of JP2002030417

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To reduce the crystal defect, etc. in a thin film of titanium dioxide by forming the structure of the thin film into single crystal and to improve characteristics such as photocatalytic reaction efficiency, that is, to improve the efficiency of reaction where the decomposition and removal of harmful gas such as nitrogen oxides are performed by using the single crystal thin film as a photocatalyst, in a method for manufacturing a titanium dioxide single crystal thin film of anatase-type crystal structure.

**SOLUTION:** There is provided a method for manufacturing the titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) single crystal thin film having anatase-type crystal structure on a single crystal substrate of lanthanum aluminate (LaAlO<sub>3</sub>), magnesium oxide (MgO), stabilized zirconia (YSZ) or LSAT ([LaAlO<sub>3</sub>]0.3)-([SrAl<sub>0.5</sub>Ta<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub>]0.7) by a laser ablation film deposition method. Moreover, substrate temperature for depositing the titanium dioxide single crystal thin film of anatase-type crystal structure is controlled to 360-520 deg.C, and also oxygen gas pressure is controlled to 10-100 mTorr.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2002-30417  
(P2002-30417A)

(43)公開日 平成14年1月31日(2002.1.31)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
C 2 3 C 14/08		C 2 3 C 14/08	E 4 D 0 4 8
B 0 1 D 53/86		B 0 1 J 19/12	C 4 G 0 4 7
B 0 1 J 19/12		21/10	A 4 G 0 6 9
21/10		23/10	A 4 G 0 7 5
23/10		23/20	A 4 G 0 7 7

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-213765(P2000-213765)

(22)出願日 平成12年7月14日(2000.7.14)

(71)出願人 000004097

日本原子力研究所

東京都千代田区内幸町2丁目2番2号

(72)発明者 山本 春也

群馬県高崎市綿貫町1233番地 日本原子力  
研究所高崎研究所内

(74)代理人 100089705

弁理士 社本 一夫 (外5名)

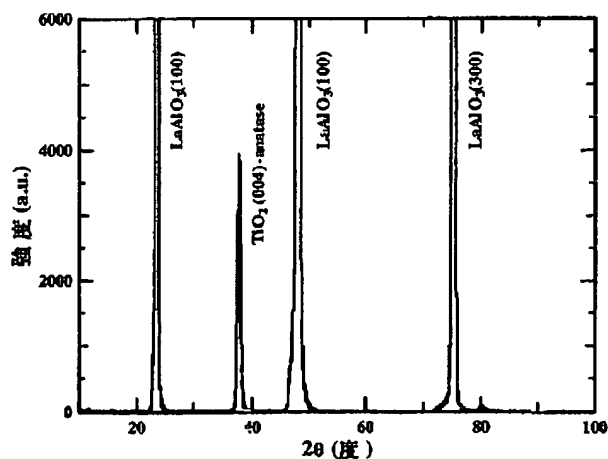
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 アナターゼ型結晶構造の酸化チタン単結晶薄膜の作製法

(57)【要約】

【課題】 アナターゼ型結晶構造の二酸化チタン単結晶膜を作製する方法に関するものであり、二酸化チタンの薄膜を単結晶化することにより膜内の結晶欠陥などを軽減させ、光触媒反応効率などの特性を向上させようとするものである。即ちその単結晶薄膜を光触媒として用いることにより窒素酸化物等の有害ガスの分解、除去を行う反応効率の向上を目的としている。

【解決手段】 レーザアブレーション成膜法により、ランタンアルミネート ( $\text{LaAlO}_3$ )、酸化マグネシウム ( $\text{MgO}$ )、安定化ジルコニア (YSZ)、LSAT ( $[\text{LaAlO}_3]_{0.3}-[\text{SrAl}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3]_{0.7}$ ) 単結晶基板上にアナターゼ型結晶構造の二酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) 単結晶薄膜を作製する方法であって、アナターゼ型結晶構造の二酸化チタン単結晶薄膜を形成させる基板温度は、 $360^\circ\text{C}\sim 520^\circ\text{C}$ に制御され、酸素ガス圧は $10\text{mTorr}\sim 100\text{mTorr}$ に制御する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 レーザアブレーション成膜法により、ランタンアルミネート ( $\text{LaAlO}_3$ )、酸化マグネシウム ( $\text{MgO}$ )、安定化ジルコニア (YSZ)、LSAT ( $[\text{LaAlO}_3]_{0.3}-[\text{SrAl}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3]_{0.7}$ ) 単結晶基板上にアナターゼ型結晶構造の二酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) 単結晶薄膜を作製する方法。

【請求項2】 アナターゼ型結晶構造の二酸化チタン単結晶薄膜を形成させる基板温度は、 $360^\circ\text{C}\sim 520^\circ\text{C}$  に制御され、酸素ガス圧は  $10\text{ Torr}\sim 100\text{ Torr}$  に制御する請求項1に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アナターゼ型結晶構造の二酸化チタン単結晶膜を作製する方法に関するものであり、二酸化チタンの薄膜を単結晶化することにより膜内の結晶欠陥などを軽減させ、光触媒反応効率などの特性を向上させようとするものである。即ちその単結晶薄膜を光触媒として用いることにより窒素酸化物等の有害ガスの分解、除去を行う反応効率の向上を目的としている。

## 【0002】

【従来の技術】真空蒸着法やゾル・ゲル法によりアナターゼ型の二酸化チタン膜の作製が行われているが、これまでの薄膜は多結晶構造のものしか作製できなかった。また、これまでの二酸化チタン薄膜にはルチル型およびアナターゼ型の二酸化チタンが混在しており光触媒反応効率の高いアナターゼ型のみの単結晶薄膜を作製することは困難であった。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】二酸化チタンは高温側 ( $800^\circ\text{C}$ 以上) ではルチル型が安定なため、融体からの結晶成長法によるアナターゼ型の単結晶の製造は困難である。本発明の課題は高品質なアナターゼ型結晶構造の二酸化チタン単結晶薄膜を作製することにある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、アナターゼ型の二酸化チタン単結晶薄膜を作製する手段として、レーザアブレーション成膜法によりランタンアルミネート ( $\text{LaAlO}_3$ )、酸化マグネシウム ( $\text{MgO}$ )、安定化ジルコニア (YSZ)、又はLSAT ( $[\text{LaAlO}_3]_{0.3}-[\text{SrAl}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3]_{0.7}$ ) 単結晶基板上にアナターゼ型の二酸化チタンを基板温度、酸素分圧、蒸着速度を制御して単結晶薄膜を作製するものである。

【0005】本発明においては、金属チタンを低圧酸素ガス雰囲気中で、レーザ照射によって蒸発させ、無機あるいは金属の平滑表面あるいは単結晶表面の基板にアナターゼ型の二酸化チタンの形態で蒸着させて、薄膜状の結晶を成長させるものである。

【0006】この作製条件としては、レーザの出力と照

射方法、酸素雰囲気中の圧力、基板の種類と温度が重要な項目である。

## 【0007】

【発明の実施の形態】即ち、本発明は、低圧酸素雰囲気  $10\text{ Torr}\sim 100\text{ Torr}$  (好ましくは  $20\text{ Torr}\sim 70\text{ Torr}$ 、最も好ましくは  $30\text{ Torr}\sim 40\text{ Torr}$ ) でレーザアブレーション成膜法により、ランタンアルミネート ( $\text{LaAlO}_3$ )、酸化マグネシウム ( $\text{MgO}$ )、安定化ジルコニア (YSZ)、又はLSAT ( $[\text{LaAlO}_3]_{0.3}-[\text{SrAl}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3]_{0.7}$ ) の平滑な単結晶基板上に厚さが  $10\text{ nm}$  (ナノメートル) から  $2\mu\text{m}$  の範囲に制御されたアナターゼ型の二酸化チタンの単結晶薄膜を作製するものである。

【0008】アナターゼ型の単結晶を形成させる基板温度は、 $360^\circ\text{C}\sim 520^\circ\text{C}$  (好ましくは  $400^\circ\text{C}\sim 500^\circ\text{C}$ 、最も好ましくは  $450^\circ\text{C}\sim 490^\circ\text{C}$ ) に制御される条件、酸素ガス圧は  $10\text{ Torr}\sim 100\text{ Torr}$  (好ましくは  $20\text{ Torr}\sim 80\text{ Torr}$ 、最も好ましくは  $30\text{ Torr}\sim 40\text{ Torr}$ ) に制御される条件とする。以下、本発明を実施例に基づいて説明する。

## 【0009】

【実施例1】1パルス当たり  $40\text{ mJ}$ 、繰り返し周波数  $10\text{ Hz}$  のYAG (イットリウムアルミニウムガーネット) レーザ (波長  $532\text{ nm}$ ) を低圧酸素雰囲気中 ( $35\text{ Torr}$ ) に置いた金属チタンターゲットに直径  $1\text{ mm}$  に集光させて入射した。金属チタンターゲットより  $5\text{ cm}$  の距離に基板温度  $480^\circ\text{C}$  に保持した各種の単結晶基板を設置し、2時間のレーザ照射で二酸化チタン膜を作製した。得られた二酸化チタン薄膜は厚さ  $0.2\mu\text{m}$  であった。

【0010】ここで用いた単結晶基板は、(100)面のランタンアルミネート ( $\text{LaAlO}_3$ )、(100)面の酸化マグネシウム ( $\text{MgO}$ )、(100)面の安定化ジルコニア (YSZ)、(100)面のLSAT ( $[\text{LaAlO}_3]_{0.3}-[\text{SrAl}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3]_{0.7}$ ) であり、各基板は鏡面研磨処理をしているものを使用した。これらの基板上の成膜した二酸化チタン薄膜をX線回折法により結晶構造の評価したところ、各基板と成膜した二酸化チタン薄膜の結晶方位関係は、(100)面の  $\text{LaAlO}_3$  基板上に (001) 面の  $\text{TiO}_2$  (100) 面の  $\text{MgO}$  基板上に (100) 面の  $\text{TiO}_2$  (100) 面の YSZ 基板上に (001) 面の  $\text{TiO}_2$  (100) 面の LSAT 基板上に (001) 面の  $\text{TiO}_2$  であった。

【0011】即ち、図1は、(100)面の  $\text{LaAlO}_3$  単結晶基板上に成膜した  $\text{TiO}_2$  膜のX線回折 ( $\theta-2$

$\theta$ ) 図である。  $2\theta: 37.8^\circ$  にあるピークは  $\text{TiO}_2$  (004) からのピークであり、 $\text{LaAlO}_3$  (100) 面上にアナターゼ型の  $\text{TiO}_2$  (001) 面が単結晶成長していることが確認できる。

【0012】図2は、(100) 面の  $\text{MgO}$  単結晶基板上に成膜した  $\text{TiO}_2$  膜の X 線回折 ( $\theta-2\theta$ ) 図である。  $2\theta: 48.07^\circ$  にあるピークは  $\text{TiO}_2$  (200) からのピークであり、 $\text{MgO}$  (100) 面上にアナターゼ型の  $\text{TiO}_2$  (001) 面が単結晶成長していることが確認できる。

【0013】図3は (100) 面の  $\text{YSZ}$  単結晶基板上に成膜した  $\text{TiO}_2$  膜の X 線回折 ( $\theta-2\theta$ ) 図である。  $2\theta: 37.8^\circ$  にあるピークは  $\text{TiO}_2$  (004) からのピークであり、 $\text{YSZ}$  (100) 面上にアナターゼ型の  $\text{TiO}_2$  (001) 面が単結晶成長していることが確認できる。

【0014】図4は (100) 面の  $\text{LSAT}$  単結晶基板上に成膜した  $\text{TiO}_2$  膜の X 線回折 ( $\theta-2\theta$ ) 図である。  $2\theta: 37.8^\circ$  にあるピークは  $\text{TiO}_2$  (004) からのピークであり、 $\text{LSAT}$  (100) 面上にアナターゼ型の  $\text{TiO}_2$  (001) 面が単結晶成長していることが確認できる。

【0015】

【比較例1】実施例1と同様の条件で (110) 面の  $\text{LaAlO}_3$ 、(110) 面及び (111) 面の  $\text{MgO}$ 、単結晶基板に厚さ  $0.2\mu\text{m}$  の二酸化チタン膜を作製した。X 線回折法によりこれらの二酸化チタン膜の結晶構造を評価したところ、多結晶のルチル型二酸化チタンであった。

【0016】

【比較例2】実施例1と同様の条件で (100) 面の  $\text{LaAlO}_3$  単結晶基板の基板温度を  $350^\circ\text{C}$  とし、厚さ  $0.2\mu\text{m}$  の二酸化チタン膜を作製した。X 線回折法に

より  $\text{TiO}_2$  (004) からの回折ピークの半値幅を評価したところ、基板温度  $480^\circ\text{C}$  で作製した二酸化チタン膜に比べて、半値幅が  $10\%$  広くなった。即ち、基板温度を  $480^\circ\text{C}$  から  $350^\circ\text{C}$  に下げると二酸化チタン膜の結晶性が低下した。

【0017】

【比較例3】実施例1と同様の条件で蒸着基板 (0001) 面のサファイア ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) とし、厚さ  $0.2\mu\text{m}$  の二酸化チタン膜を作製した。この二酸化チタン膜を X 線回折法により結晶構造を評価したところ、アナターゼ型の  $\text{TiO}_2$  (001) とルチル型の  $\text{TiO}_2$  (100) が混合した二酸化チタン膜であった。

【0018】さらに実施例1と同様な条件で基板温度を  $350^\circ\text{C}$ 、 $530^\circ\text{C}$  とし、(0001) 面のサファイア ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) 基板上に二酸化チタン膜 (厚さ  $0.2\mu\text{m}$ ) を作製した。いずれのもアナターゼ型の  $\text{TiO}_2$  (001) とルチル型の  $\text{TiO}_2$  (001) が混合した二酸化チタン膜であった。

【0019】

【発明の効果】単結晶で作製したアナターゼ型結晶構造の二酸化チタン膜は、結晶の欠陥が格段に軽減するため光触媒反応効率を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

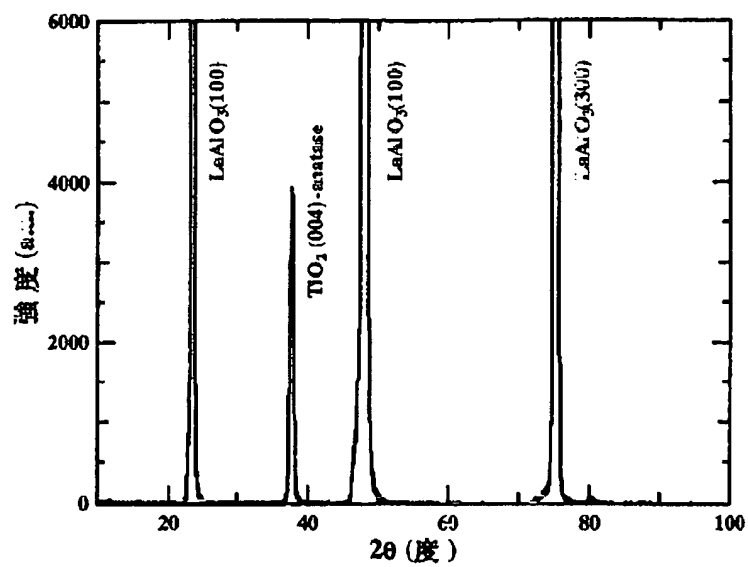
【図1】図1は、(100) 面の  $\text{LaAlO}_3$  単結晶基板上に成膜した  $\text{TiO}_2$  膜の X 線回折 ( $\theta-2\theta$ ) 図である。

【図2】図2は (100) 面の  $\text{MgO}$  単結晶基板上に成膜した  $\text{TiO}_2$  膜の X 線回折 ( $\theta-2\theta$ ) 図である。

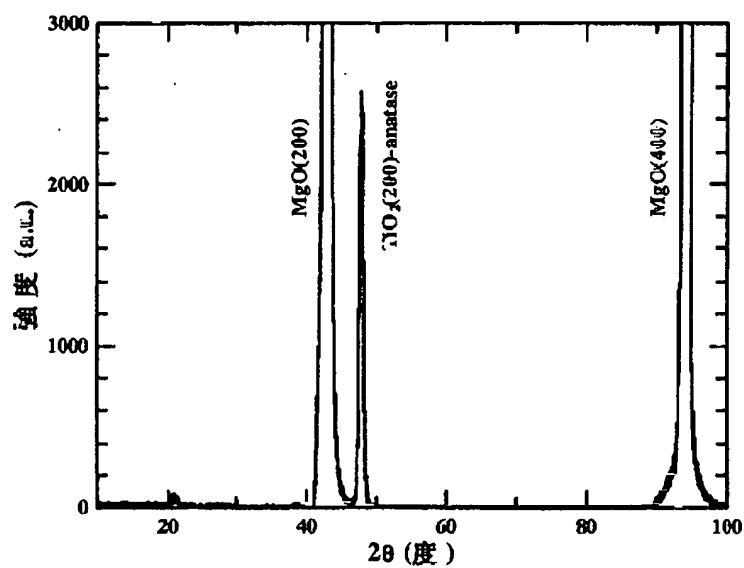
【図3】図3は (100) 面の  $\text{YSZ}$  単結晶基板上に成膜した  $\text{TiO}_2$  膜の X 線回折 ( $\theta-2\theta$ ) 図である。

【図4】図4は (100) 面の  $\text{LSAT}$  単結晶基板上に成膜した  $\text{TiO}_2$  膜の X 線回折 ( $\theta-2\theta$ ) 図である。

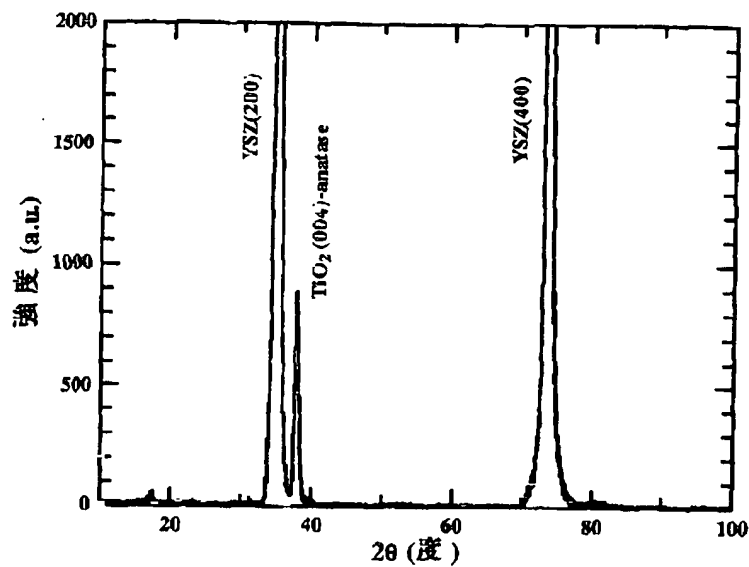
【図1】



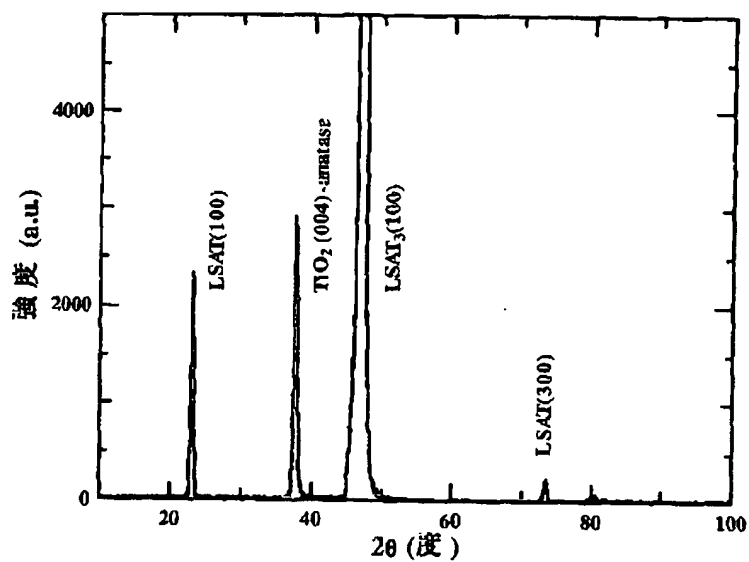
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

(参考)

B 01 J 23/20

B 01 J 35/02

J 4 K 0 2 9

35/02

C 01 G 23/07

C 01 G 23/07

C 23 C 14/28

C 23 C 14/28

C 30 B 29/16

C 30 B 29/16

B 01 D 53/36

J

C

Fターム(参考) 4D048 AA06 BA01X BA01Y BA07X  
BA07Y BA08X BA08Y BA14X  
BA14Y BA18X BA18Y BA24X  
BA24Y BA41X BA41Y BA42X  
BA42Y BB01 EA01  
4G047 CA02 CB04 CC03 CD02 CD07  
4G069 AA08 AA14 AA15 BA04A  
BA04B BA05A BA05B BA06A  
BA06B BA48A BB06A BB06B  
BC12A BC12B BC16A BC16B  
BC42A BC42B BC56A BC56B  
CA13 EA08 EC22X EC22Y  
EE01 FA03 FA08 FB02  
4G075 AA24 AA30 AA63 BB02 BB03  
BB07 BC05 BD14 CA02 CA05  
CA36 CA62  
4G077 AA03 BB04 DA03 EA02 EA07  
ED06 SA04 SA07  
4K029 AA04 BA48 BB07 BB09 BD00  
CA02 DB20 EA03 EA08

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**